



OYDO
S-23-01

Dkt. 64859 CCD

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Tomio KONDOU al.

Serial No.: 09/845,449

Filed : April 30, 2001

For : COLOR TONERS AND IMAGE FORMING METHOD
USING THE COLOR TONERS

#3

CLAIM OF PRIORITY

1185 Ave. of the Americas
New York, N.Y. 10036
May 14, 2001

Hon. Commissioner of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

S I R:

Applicants in the above-identified application hereby
claim the right of priority in connection with 35 U.S.C. § 119,
based on the following Japanese application:

Application No.

Filed

2000-133980

May 2, 2000

and in support thereof, submit herewith a certified copy of the
aforesaid Japanese application.

Respectfully,

Christopher C. Dunham

Christopher C. Dunham
Reg. No. 22,031
Attorney for Applicants
Tel. (212) 278-0400

I hereby certify that this paper is being
deposited this date with the U.S. Postal
Service as first class mail addressed to
the Assistant Commissioner for Patents,
Washington, D.C. 20231.

Christopher C. Dunham
Christopher C. Dunham, Reg. No. 22,031

Date MAY 14, 2001



mod No. 09/845,449

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 5月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-133980

出 願 人

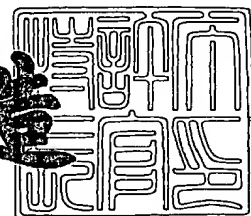
Applicant(s):

株式会社リコー

2001年 4月20日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3028430

【書類名】 特許願

【整理番号】 9906360

【提出日】 平成12年 5月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 多色画像形成方法及びそれに用いられるトナー

【請求項の数】 7

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 近藤 富美雄

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 倉本 信一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 杉浦 秀樹

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

 【代表者】 桜井 正光

【代理人】

 【識別番号】 100105681

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 武井 秀彦

【手数料の表示】

 【納付方法】 予納

 【予納台帳番号】 039653

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808993

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多色画像形成方法及びそれに用いられるトナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非接触加熱定着方式を用いる多色画像形成方法において、定着直前の像保持体上の多色層の内、第一層がイエロートナーであり、かつ使用される各トナーが少なくとも結着樹脂と顔料からなり、イエロートナーがベンズイミダゾロン系の顔料を含有し、シアントナーがβ銅フタロシアニンを含有し、マゼンタトナーがナフトールカーミン F 6 B もしくはナフトールカーミン F 6 B とナフトールカーミン F B B とを含有することを特徴とする多色画像形成方法。

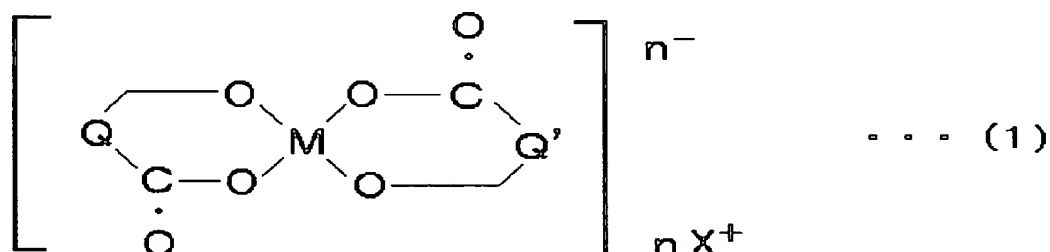
【請求項 2】 各トナーが 8 g/m^2 のトナー薄層を形成したときに、ヘイズ度が 20% 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の多色画像形成方法。

【請求項 3】 各トナーの 140°C での溶融粘度が $120 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の多色画像形成方法。

【請求項 4】 各トナーの結着樹脂が、少なくとも、a) エポキシ樹脂、b) 2 価フェノール、および c) 2 価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルを反応して合成された、主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載の多色画像形成方法。

【請求項 5】 各トナーが、下記一般式 (1) で示される芳香族ヒドロキシカルボン酸金属塩を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の多色画像形成方法。

【化 1】



(ここで、Q及びQ' はアルキル基及び／またはアラルキル基で置換されてもよい芳香族オキシカルボン酸残基を、Xは対イオンを示し、Mは金属元素を示す。)

【請求項6】 金属元素が亜鉛であることを特徴とする請求項5に記載の多色画像形成方法。

【請求項7】 前記多色画像形成方法に使用されることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1に記載の多色画像形成方法用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オープン等の非接触加熱によってイエロー、マゼンタ、シアントナーを定着させる電子写真式多色画像形成方法及びそれに使用されるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

上記多色画像形成方法に使用されるカラートナーとして、特開平9-171268号公報には、シアントナーがβフタロシアニン、マゼンタトナーがローダミン6Gのキサンテンシリコモリブデン塩、イエロートナーがベンジジン系顔料、黒トナーがカーボンブラックを含有することを特徴とする組み合わせが、また特開平9-171269号公報には、シアントナーがβフタロシアニン、マゼンタトナーがモノアゾリトールルビン、イエロートナーがベンジジン系顔料、黒トナーがカーボンブラックを含有する組み合わせが開示されている。さらに特開平2-66562号公報、特開平3-107869号公報には、マゼンタ色材としてキナクリドン系顔料を使用する例が開示されている。

【0003】

しかし、シアントナーがβフタロシアニン、マゼンタトナーがローダミン6Gのキサンテンシリコモリブデン塩、イエロートナーがベンジジン系顔料、黒トナーがカーボンブラックを含有する組み合わせやシアントナーがβフタロシアニン、マゼンタトナーがモノアゾリトールルビン、イエロートナーがベンジジン系顔

料、黒トナーがカーボンブラックを含有する組み合わせでは、赤の再現性は良好なもの、青紫領域での再現性が必ずしもよくなく、また、マゼンタトナーにキナクリドン顔料を用いた場合は、青紫領域での再現性は極めて良好なもの、赤の再現性が必ずしもよくないなどの問題があった。さらに、イエロートナーにおいてベンジジン系顔料として色調や透明性がよいことから、しばしばPigment Yellow 17が使用されるが、耐光性、特に太陽光暴露には必ずしも強くなく、長期暴露により緑色が青っぽくなるなどの色変化が観察されている。

【0004】

上述のように従来のカラートナーによる画像形成においては、全体にバランスがとれた再現性のよいトナー像を得ることは難しく、特に赤領域と青領域をバランスよく再現することはできなかった。これらは、定着ローラ方式に比べて、オープン等の非接触加熱定着方式で、より顕著にその傾向が現れた。また、光による色変化も問題であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術に鑑みてなされたもので、非接触加熱定着方式を用いる画像形成方法においても、全体の色再現性が良好で、色再現範囲が広く、特に赤領域と青紫領域をバランスよく再現する多色画像形成方法とそれに用いられるトナーを提供すること、さらにまた形成された画像の安定性、特に光に暴露しても画像の変化がない多色画像形成方法とそれに用いられるトナーを提供することを目的とする。

【0006】

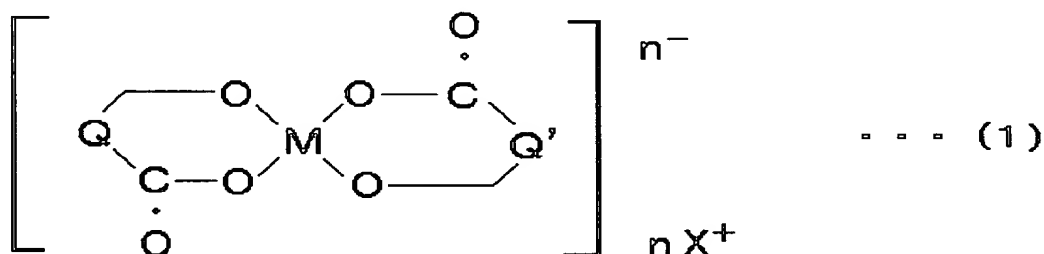
【課題を解決するための手段】

本発明によれば、(1)「非接触加熱定着方式を用いる多色画像形成方法において、定着直前の像保持体上の多色層の内、第一層がイエロートナーであり、かつ使用される各トナーが少なくとも結着樹脂と顔料からなり、イエロートナーがベンズイミダゾロン系の顔料を含有し、シアントナーがβ銅フタロシアニン含有し、マゼンタトナーがナフトールカーミンF6BもしくはナフトールカーミンF6BとナフトールカーミンFBBとを含有することを特徴とする多色画像形成

方法」、(2)「各トナーが 8 g/m^2 のトナー薄層を形成したときに、ヘイズ度が20%以下であることを特徴とする前記第(1)項に記載の多色画像形成方法」、(3)「各トナーの 140°C での熔融粘度が $120\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることを特徴とする前記第(1)項に記載の多色画像形成方法」、(4)「各トナーの結着樹脂が、少なくとも、a)エポキシ樹脂、b)2価フェノール、およびc)2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルを反応して合成された、主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂であることを特徴とする前記第(1)項に記載の多色画像形成方法」、(5)「各トナーが下記一般式(1)で示される芳香族ヒドロキシカルボン酸金属塩を含有することを特徴とする前記第(1)項に記載の多色画像形成方法、

【0007】

【化2】



(ここで、Q及びQ'はアルキル基及び/またはアラルキル基で置換されてもよい芳香族オキシカルボン酸残基を、Xは対イオンを示し、Mは金属元素を示す。)

」、(6)「金属元素が亜鉛であることを特徴とする前記第(5)項に記載の多色画像形成方法」が提供される。

【0008】

また、本発明によれば、(7)「前記多色画像形成方法に使用されることを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項の何れか1に記載の多色画像形成方法用トナー」が提供される。

【0009】

以下に本発明を詳細に説明する。

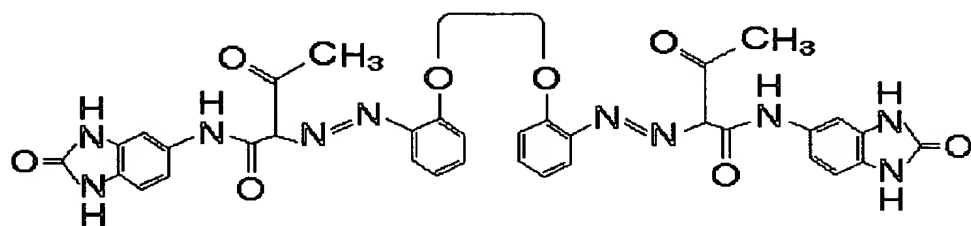
本発明によれば、定着ローラ方式であれば、各トナーが少なくとも結着樹脂と顔料からなり、イエロートナーがベンズイミダゾロン系の顔料を含有し、シアントナーがβ銅フタロシアニン含有し、マゼンタトナーがナフトールカーミンF 6 BもしくはナフトールカーミンF 6 BとナフトールカーミンF B Bとを含有することにより、良好な色再現性が得られ、特に赤領域と青紫領域をバランスよく再現できること、さらにまた形成された画像の安定性、特に光に暴露しても画像変化がなかったが、非接触加熱定着方式では、従来に比べては明らかに良好なものの、定着ローラに比べると見劣りした画像であることが分かった。そこで、本発明者らが鋭意研究した結果、非接触加熱定着方式でも、定着直前の像保持体上の多色層の内、第一層をイエロートナーにすることにより、定着ローラ並みの画像が得られることを見出した。

【0010】

本発明においてイエロートナーに使用されるベンズイミダゾロン系の具体例としては、下記一般式(2)で示される顔料が挙げられる。

【0011】

【化3】

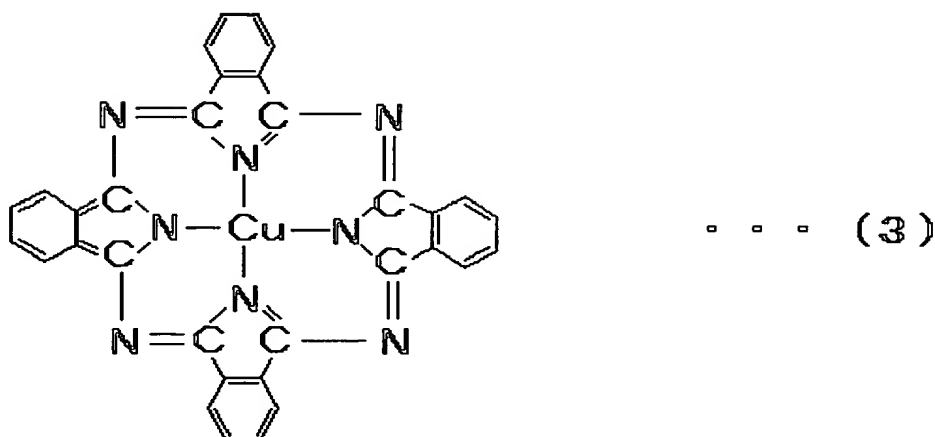


... (2)

また、β銅フタロシアニンは下記一般式(3)で示される。

【0012】

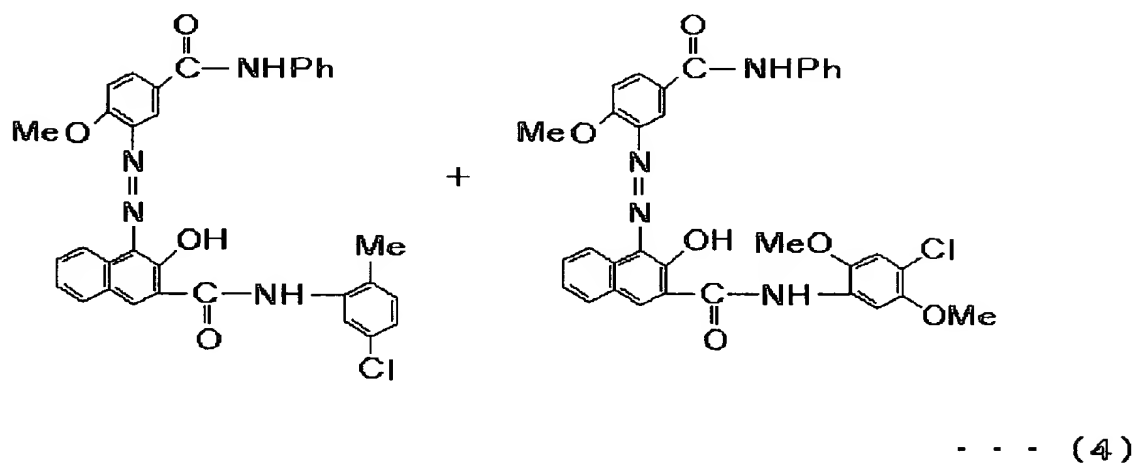
【化 4】



ナフトールカーミン F 6 B とナフトールカーミン F B B は、各々下記一般式 (4) (混合物)、一般式 (5) でそれぞれ示される。

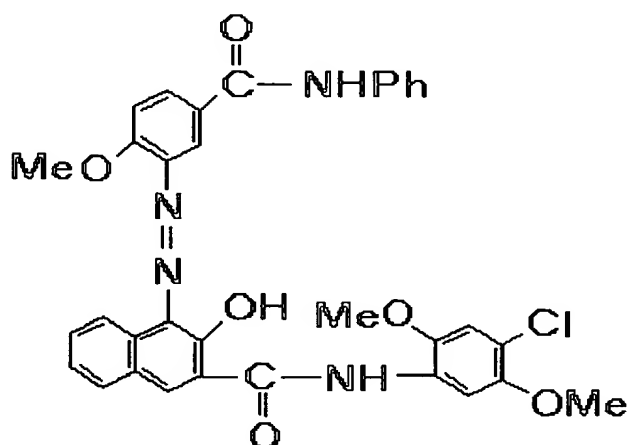
【0 0 1 3】

【化 5】



【0 0 1 4】

【化 6】



・ ・ ・ (5)

ここで、ナフトールカーミンF6BとナフトールカーミンFBBの比率は100/0から40/60の間が好ましい。ナフトールカーミンFBBの比率が多くなると、青紫領域の色再現性が悪化する。

ブラックトナーに関しては、カーボンブラックを顔料として用いることが好適である。

【0015】

得られたトナーは、平滑な表面を持つ薄層に加工したときにヘイズ度が低いことが色再現性を高める上で好ましい。本発明のトナーの組合せにおいては、各々のトナーを 8 g/m^2 にトナー薄層に加工したときのヘイズ度が20%以下であることが好ましく、さらには15%以下が好ましいことがわかった。ここで、トナー薄層はトナーをTHFに溶解させ、ワイヤーバーでポリエステルフィルム上に塗工、乾燥させて得た。またヘイズ度の測定はスガ試験機株式会社製直読式ヘイズコンピューターを用いた。

ヘイズ度を小さくするには、顔料をあらかじめ高濃度で分散させる、いわゆるマスターバッチを作成することにより得ることができる。マスターバッチの作成方法としては顔料の含水ケーキをフラッシュャーで混合する、いわゆるフラッシング法や顔料を高濃度で2本ロールミルや3本ロールミルで混練する方法がある。

【0016】

また、色再現性を高める上では、定着時に各々のトナーが融解してお互いに均一に混ざり合うことが肝要で、トナーの溶融粘度特性も大きく影響を与える。本発明のトナーの組合せにおいては、トナーの140℃での溶融粘度が120 mPa・s以下であることが好ましい。ここで、トナーの溶融粘度は、高架式フローテスター（CFT-500：島津製作所製）を用い、ダイスの細孔の径1 mm、加圧20 Kg/cm²の条件で定温法で測定した。

【0017】

ここで、本発明に用いられるトナーは、製法や顔料以外の材料に関しては公知のものが使用可能である。

結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0018】

さらに、色再現性を高める上では、少なくとも、a) エポキシ樹脂、b) 2価フェノール、およびc) 2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいは

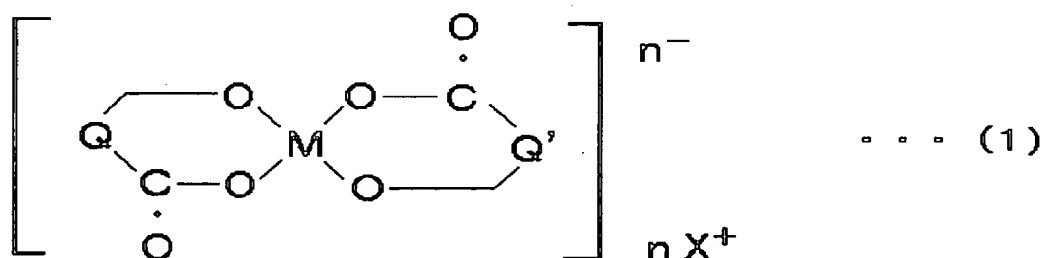
そのグリシジルエーテルを反応して合成された、主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂を結着樹脂として用いることが好適である。ここで、エポキシ樹脂は、好ましくはビスフェノール A やビスフェノール F 等のビスフェノールとエピクロロヒドリンを反応させて得られたものであり、2 価フェノールはビスフェノール A やビスフェノール F が挙げられる。また、2 価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びこれらの混合物とビスフェノール A やビスフェノール F 等のビスフェノールとの反応生成物が挙げられる。得られた生成物をエピクロロヒドリンや β メチルエピクロロヒドリンでグリシジルエーテルにしてもよい。また、フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、アミノフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、p クミルフェノール等の一価フェノールを反応させてもよい。

【 0 0 1 9 】

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4 級アンモニウム塩（フッ素変性 4 級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤などが挙げられるが、下記一般式（1）で示される芳香族ヒドロキシカルボン酸金属塩が好適である。さらに、色調や帯電特性の点から芳香族ヒドロキシカルボン酸亜鉛塩がもっとも好適である。

【 0 0 2 0 】

【化 7】



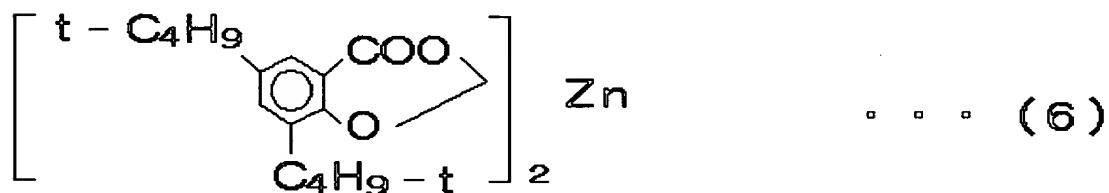
(ここで、Q 及び Q' はアルキル基及び／またはアラルキル基で置換されてもよい芳香族オキシカルボン酸残基を、X は対イオンを示し、M は金属元素を示す。

)

具体例を下記一般式 (6)、(7) に示す

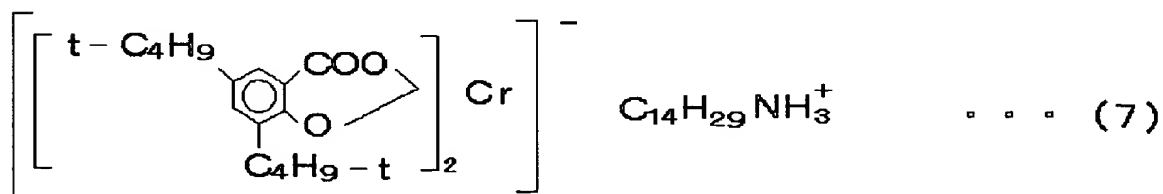
【0021】

【化 8】



【0022】

【化 9】



本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂 1 0 0 重量部に対して、0. 1 ~ 1 0 重量部の範囲で用いられる。好ましくは、2 ~ 5 重量部の範囲がよい。0. 1 重量部未満では、トナーの負帯電が不足し実用的でない。1 0 重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、キャリアとの静電的吸引力の増大のため、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。また、請求項 1 に示される荷電制御剤は、必要に応じて複数の荷電制御剤と併用してもよい。

【 0 0 2 3 】

またその他の添加物として例えばコロイド状シリカ、疎水性シリカ、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなど）、金属酸化物（酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化アンチモンなど）、フルオロポリマー等を含有してもよい。特に好適な添加剤としては、疎水化されたシリカ、チタニア、アルミナ微粒子が挙げられる。シリカ微粒子としては、HDK H 2 0 0 0、HDK H 2 0 0 0 / 4、HDK H 2 0 5 0 EP、HVK 2 1（以上、クラリアント社製）や R 9 7 2、R 9 7 4、RX 2 0 0、RY 2 0 0、R 2 0 2、R 8 0 5、R 8 1 2（以上、日本アエロジル社製）がある。また、チタニア微粒子としては、P - 2 5（日本アエロジル社製）や STT - 3 0、STT - 6 5 C - S（以上、チタン工業社製）、TAF - 1 4 0（富士チタン工業社製）、MT - 1 5 0 W、MT - 5 0 0 B、MT - 6 0 0 B（以上、テイカ社製）などがある。特に疎水化处理された酸化チタン微粒子としては、T - 8 0 5（日本アエロジル社製）や STT - 3 0 A、STT - 6 5 S - S（以上、チタン工業社製）、TAF - 5 0 0 T、TAF - 1 5 0 0 T（以上、富士チタン工業社製）、MT - 1 0 0 S、MT - 1 0 0 T（以上、テイカ社製）、IT - S（石原産業社製）などがある。疎水化处理されたシリカ微粒子、チタニア微粒子及びアルミナ微粒子を得るためには、親水性の微粒子をメチルトリメトキシシランやメチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤やシリコンオイルで処理しても得ることができる。

【 0 0 2 4 】

本発明においてはトナー単独で現像剤となし、静電潜像を顕像化する、いわゆる一成分現像法で現像してもよいし、トナーとキャリアを混合してなる二成分現像剤を用いて静電潜像を顕像化する二成分現像法で現像してもよい。

二成分現像法で使用されるキャリアとしては鉄粉、フェライト、ガラスビーズ等、従来と同様である。なおこれらキャリアは樹脂を被覆したものでもよい。この場合使用される樹脂は、ポリ弗化炭素、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリビニルアセタール、シリコーン樹脂等である。いずれにしてもトナーとキャリアとの混合割合は、一般にキャリア 1 0 0 重量部に対し、トナー 0. 5 ~ 6. 0 重量部程度が適当である。

【 0 0 2 5 】

【実施例】

以下に本発明を下記の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、部数はすべて重量部である。

【 0 0 2 6 】

[トナー製造例 1]

(ブラックトナー)

水	1 2 0 0 部
フタロシアニンググリーン含水ケーキ (固形分 3 0 %)	2 0 0 部
カーボンブラック (MA 6 0 三菱化学社製)	5 4 0 部

をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂 (酸価 ; 3、水酸基価 ; 2 5、Mn ; 4 5 0 0 0、Mw / Mn ; 4. 0、Tg ; 6 0℃) 1 2 0 0 部を加え、1 5 0℃で 3 0 分混練後、キシレン 1 0 0 0 部を加え、さらに 1 時間混練、水とキシレンを除去後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

【 0 0 2 7 】

ポリエステル樹脂	1 0 0 部
(酸価 ; 3、水酸基価 ; 2 5、Mn ; 4 5 0 0 0、 Mw / Mn ; 4. 0、Tg ; 6 0℃)	

マスターバッチ

5部

一般式(6)の化合物

4部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉砕分級を行ない、体積平均粒径 $7.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、ブラクトナー1を得た。ここで、 $8\text{g}/\text{m}^2$ にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は16%、トナーの 140°C での溶融粘度は $96\text{mPas}\cdot\text{sec}$ であった。

【0028】

(イエロートナー)

水

600部

一般式(2)の顔料の含水ケーキ(固形分50%)

1200部

をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂(酸価;3、水酸基価;25、 M_n ;45000、 M_w/M_n ;4.0、 T_g ; 60°C)1200部を加え、 150°C で30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後圧延冷却し、パルペライザーで粉砕、さらに3本ロールで2パスし、マスターバッチ顔料を得た。

【0029】

ポリエステル樹脂

100部

(酸価;3、水酸基価;25、 M_n ;45000

M_w/M_n ;4.0、 T_g ; 60°C)

上記マスターバッチ

5部

一般式(6)の化合物

4部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉砕分級を行ない、体積平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、イエロートナー1を得た。ここで、 $8\text{g}/\text{m}^2$ にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は17%、トナーの 140°C での溶融粘度は $98\text{mPas}\cdot\text{sec}$ であった。

【0030】

(マゼンタトナー)

水 600部

一般式(4)の顔料の含水ケーキ(固形分50%) 1200部

をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂(酸価; 3、水酸基価; 25、Mn; 45000、Mw/Mn; 4.0、Tg; 60℃) 1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎、さらに3本ロールミルで2パスしマスターバッチ顔料を得た。

【0031】

ポリエステル樹脂 100部

(酸価; 3、水酸基価; 25、

Mn; 45000、Mw/Mn; 4.0、Tg; 60℃)

上記マスターバッチ 5部

一般式(6)の化合物 4部

【0032】

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径10 μ mのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、マゼンタトナー1を得た。ここで、8g/m²にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は18%、トナーの140℃での溶融粘度は17mPas \cdot secであった。

【0033】

(シアントナー)

水 600部

一般式(3)の顔料の含水ケーキ(固形分50%) 1200部

をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂(酸価; 3、水酸基価; 25、Mn; 45000、Mw/Mn; 4.0、Tg; 60℃) 1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加え、さらに1時間

混練、水とキシレンを除去後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎、さらに3本ロールミルで2パスしマスターバッチ顔料を得た。

【0034】

ポリエステル樹脂 100部

(酸価; 3、水酸基価; 25、 M_n ; 45000、 M_w/M_n ; 4.0、 T_g ; 60℃)

上記マスターバッチ 3部

一般式(6)の化合物 4部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、シアントナー1を得た。ここで、 $8g/m^2$ にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は15%、トナーの140℃での溶融粘度は34mPas・secであった。

【0035】

[トナー製造例2]

(ブラックトナー)

カーボンブラック(MA60 三菱化学社製) 800部

ポリオール樹脂 1200部

(M_n ; 3800、 M_w/M_n ; 4.2、 T_g ; 60℃)

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

【0036】

ポリオール樹脂 100部

(M_n ; 3800、 M_w/M_n ; 4.2、 T_g ; 60℃)

上記マスターバッチ 6部

一般式(7)の化合物 3部

【0037】

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却

した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径 $7.5 \mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ（H 2 0 0 0、クラリアントジャパン製）を $0.5 \text{ wt} \%$ 添加しミキサーで混合、ブラックトナー 2 を得た。ここで、 $8 \text{ g} / \text{m}^2$ にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は 14% 、トナーの 140°C での熔融粘度は $88 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【 0 0 3 8 】

（イエロートナー）

一般式（2）の顔料 8 0 0 部

ポリオール樹脂 1 2 0 0 部

（ M_n ; 3 8 0 0、 M_w / M_n ; 4. 2、 T_g ; 60°C ）

これをミキサーで混合後 3 本ロールミル 5 パス混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

【 0 0 3 9 】

ポリオール樹脂 1 0 0 部

（ M_n ; 3 8 0 0、 M_w / M_n ; 4. 2、 T_g ; 60°C ）

上記マスターバッチ 6 部

一般式（7）の化合物 3 部

上記材料をミキサーで混合後 2 本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ（H 2 0 0 0、クラリアントジャパン製）を $0.5 \text{ wt} \%$ 添加し、ミキサーで混合、イエロートナー 2 を得た。ここで、 $8 \text{ g} / \text{m}^2$ にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は 15% 、トナーの 140°C での熔融粘度は $91 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【 0 0 4 0 】

（マゼンタトナー）

一般式（4）の顔料 4 0 0 部

一般式（5）の顔料 4 0 0 部

ポリオール樹脂 1 2 0 0 部

（ M_n ; 3 8 0 0、 M_w / M_n ; 4. 2、 T_g ; 60°C ）

これをミキサーで混合後 3 本ロールミル 5 パス混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

【 0 0 4 1 】

ポリオール樹脂 1 0 0 部

(Mn ; 3 8 0 0、Mw/Mn ; 4. 2、Tg ; 6 0℃)

上記マスターバッチ 6 部

一般式 (7) の化合物 3 部

上記材料をミキサーで混合後 2 本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径 1 0 μ m のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ (H 2 0 0 0、クラリアントジャパン製) を 0. 5 w t % 添加し、ミキサーで混合、マゼンタトナー 2 を得た。ここで、8 g / m² にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は 1 4 %、トナーの 1 4 0℃での溶融粘度は 8 6 m P a s / s e c であった。

【 0 0 4 2 】

(シアントナー)

一般式 (3) の顔料 8 0 0 部

ポリオール樹脂 1 2 0 0 部

(Mn ; 3 8 0 0、Mw/Mn ; 4. 2、Tg ; 6 0℃)

これをミキサーで混合後 3 本ロールミル 5 パス混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

【 0 0 4 3 】

ポリオール樹脂 1 0 0 部

(Mn ; 3 8 0 0、Mw/Mn ; 4. 2、Tg ; 6 0℃)

上記マスターバッチ 5 部

一般式 (7) の化合物 4 部

【 0 0 4 4 】

上記材料をミキサーで混合後 2 本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径 1 0 μ m のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ (H 2 0 0 0、クラリアントジャパン製) を 0. 5 w t % 添加し

、ミキサーで混合、シアントナー 2 を得た。ここで、 8 g/m^2 にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は 1 2 %、トナーの 1 4 0 °C での溶融粘度は $87 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【0045】

[トナー製造例 3]

(ブラックトナー)

カーボンブラック (MA 6 0 三菱化学社製) 8 0 0 部

ポリオール樹脂 1 2 0 0 部

(Mn ; 5 6 0 0、Mw/Mn ; 5. 8、Tg ; 6 3 °C)

これをミキサーで混合後 3 本ロールミル 5 パス混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

【0046】

ポリオール樹脂 1 0 0 部

(Mn ; 5 6 0 0、Mw/Mn ; 5. 8、Tg ; 6 3 °C)

上記マスターバッチ 6 部

一般式 (7) の化合物 3 部

上記材料をミキサーで混合後 2 本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径 $7.5 \mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ (H 2 0 0 0、クラリアントジャパン製) を 0. 5 w t % 添加しミキサーで混合、ブラックトナー 3 を得た。ここで、 8 g/m^2 にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は 1 9 %、トナーの 1 4 0 °C での溶融粘度は $125 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【0047】

(イエロートナー)

一般式 (2) の顔料 8 0 0 部

ポリオール樹脂 1 2 0 0 部

(Mn ; 5 6 0 0、Mw/Mn ; 5. 8、Tg ; 6 3 °C)

これをミキサーで混合後 3 本ロールミル 5 パス混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

【0048】

ポリオール樹脂 100部

(Mn ; 5600、Mw/Mn ; 5.8、Tg ; 63℃)

上記マスターバッチ 6部

一般式(7)の化合物 3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径10 μ mのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、イエロートナー3を得た。ここで、8g/m²にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は19%、トナーの140℃での溶融粘度は121 mPas・secであった。

【0049】

(マゼンタトナー)

一般式(4)の顔料 400部

一般式(5)の顔料 400部

ポリオール樹脂

(Mn ; 5600、Mw/Mn ; 5.8、Tg ; 63℃) 1200部

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

【0050】

ポリオール樹脂 100部

(Mn ; 5600、Mw/Mn ; 5.8、Tg ; 63℃)

上記マスターバッチ 6部

一般式(7)の化合物 3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径10 μ mのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、マゼンタトナー3を得た。ここで、8g/m²にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は18%、トナーの140℃での溶融粘度は123 m

P a s ・ s e cであった。

【0051】

(シアントナー)

一般式(3)の顔料 800部

ポリオール樹脂 1200部

(Mn ; 5600、Mw/Mn ; 5.8、Tg ; 63℃)

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

【0052】

ポリオール樹脂 100部

(Mn Mn ; 5600、Mw/Mn ; 5.8、Tg ; 63℃)

上記マスターバッチ 5部

一般式(7)の化合物 4部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径10μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、シアントナー3を得た。ここで、8g/m²にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は16%、トナーの140℃での溶融粘度は122mPas・secであった。

【0053】

[トナー製造例4]

(ブラックトナー)

カーボンブラック(MA60 三菱化学社製) 800部

ポリオール樹脂 1200部

(Mn ; 3800、Mw/Mn ; 4.2、Tg ; 60℃)

これをミキサーで混合後3本ロールミル2パス混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

【0054】

ポリオール樹脂 100部

(Mn ; 3800、Mw/Mn ; 4.2、Tg ; 60℃)

上記マスターバッチ 6部

一般式(7)の化合物 3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径7.5 μ mのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加しミキサーで混合、ブラックトナー4を得た。ここで、8g/m²にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は21%、トナーの140℃での溶融粘度は88 mPas・secであった。

【0055】

(イエロートナー)

一般式(2)の顔料 800部

ポリオール樹脂 1200部

(Mn ; 3800、Mw/Mn ; 4.2、Tg ; 60℃)

これをミキサーで混合後3本ロールミル2パス混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

【0056】

ポリオール樹脂 100部

(Mn ; 3800、Mw/Mn ; 4.2、Tg ; 60℃)

上記マスターバッチ 6部

一般式(7)の化合物 3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径10 μ mのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン製)を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、イエロートナー4を得た。ここで、8g/m²にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は23%、トナーの140℃での溶融粘度は91 mPas・secであった。

【0057】

(マゼンタトナー)

一般式 (4) の顔料 600 部

一般式 (5) の顔料 200 部

ポリオール樹脂

(Mn ; 3800、Mw/Mn ; 4.2、Tg ; 60℃) 1200 部

これをミキサーで混合後 3 本ロールミル 2 パス混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

【0058】

ポリオール樹脂 100 部

(Mn ; 3800、Mw/Mn ; 4.2、Tg ; 60℃)

上記マスターバッチ 6 部

一般式 (7) の化合物 3 部

上記材料をミキサーで混合後 2 本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ (H2000、クラリアントジャパン製) を 0.5 wt % 添加し、ミキサーで混合、マゼンタトナー 4 を得た。ここで、 $8\text{g}/\text{m}^2$ にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は 22 %、トナーの 140°C での溶融粘度は $89\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

【0059】

(シアントナー)

一般式 (3) の顔料 800 部

ポリオール樹脂 1200 部

(Mn ; 3800、Mw/Mn ; 4.2、Tg ; 60℃)

これをミキサーで混合後 3 本ロールミル 2 パス混練後圧延冷却し、パルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

【0060】

ポリオール樹脂 100 部

(Mn ; 3800、Mw/Mn ; 4.2、Tg ; 60℃)

上記マスターバッチ 5 部

一般式 (7) の化合物 4 部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行ない、体積平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ（H2000、クラリアントジャパン製）を0.5wt%添加し、ミキサーで混合、シアントナー4を得た。ここで、 $8\text{g}/\text{m}^2$ にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は19%、トナーの 140°C での溶融粘度は $87\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

【0061】

[トナー製造例5]

イエロー顔料を「Pigment Yellow 17 含水ケーキ（固形分50%）1200部」とした以外はトナー製造例1と同様に作製し、イエロートナー5を得た。ここで、 $8\text{g}/\text{m}^2$ にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は13%、トナーの 140°C での溶融粘度は $96\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

また、マゼンタ顔料を「Pigment Red 57 含水ケーキ（固形分50%）1200部」とした以外はトナー製造例1と同様に作成し、マゼンタトナー5を得た。ここで、 $8\text{g}/\text{m}^2$ にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は16%、トナーの 140°C での溶融粘度は $96\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

【0062】

[トナー製造例6]

イエロー顔料を「Pigment Yellow 17 600部」とした以外はトナー製造例2と同様に作成し、イエロートナー6を得た。ここで、 $8\text{g}/\text{m}^2$ にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は12%、トナーの 140°C での溶融粘度は $84\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。マゼンタ顔料を「Pigment Red 122 600部」とした以外はトナー製造例2と同様に作成し、マゼンタトナー6を得た。ここで、 $8\text{g}/\text{m}^2$ にトナー薄層を形成したときのヘイズ度は16%、トナーの 140°C での溶融粘度は $89\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

【0063】

[キャリア製造例1]

シリコン樹脂溶液（信越化学社製、KR50）	100部
カーボンブラック（キャボット社製、BP2000）	3部

トルエン

1 0 0 部

上記処方をもミキサーで30分間分散して被覆層形成液を調整した。この被覆層形成液を平均粒径50 μ mの球状フェライト1000部の表面に流動床型塗布装置を用いて被覆層を形成したキャリアAを得た。

【0064】

[実施例1～4]

トナー製造例1～4の各々のトナー5部をキャリアA95部と混合して現像剤を作成、IBM3170機にて、Y（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）、R（レッド）、G（グリーン）、B（ブルー）の各画像を出し測色をした。その結果を図1に示す。RG画像はイエロートナーを第一層として、その上にマゼンタトナー、シアントナーをのせた。

【0065】

[比較例1]

RG画像の第2層をイエロートナーにする以外は、実施例1と同様にして測色した。その結果を図1に示す。

【0066】

[比較例2]

トナー製造例1の黒及びシアントナー、トナー製造例5のイエロートナー、マゼンタトナー各々5部をキャリアA95部と混合して現像剤を作成、IBM3170機にて、Y、M、C、R、G、Bの各画像を出し測色をした。結果を図1に示す。

【0067】

[比較例3]

トナー製造例2の黒及びシアントナー、トナー製造例6のイエロートナー、マゼンタトナー各々5部をキャリアA95部と混合して現像剤を作製、IBM3170機にて、Y、M、C、R、G、Bの各画像を出し測色をした。結果を図1に示す。

【0068】

さらに、得られた画像を実質15日間の太陽暴露を行なったところ、比較例2

のイエロー、マゼンタ及び比較例 3 のイエローに褪色が観察された。また、比較例 2 の緑、青、比較例 3 の緑に変色が観察された。

【 0 0 6 9 】

【発明の効果】

以上、詳細かつ具体的な説明から明らかなように、本発明の請求項 1 の非接触加熱方式を用いる多色画像形成方法は、定着直前の像保持体上の多色層の内、第一層がイエロートナーであり、かつ使用される各トナーが少なくとも結着樹脂と顔料からなり、イエロートナーがベンズイミダゾロン系の顔料を含有し、シアントナーが β 銅フタロシアニンを含有し、マゼンタトナーがナフトールカーミン F 6 B もしくはナフトールカーミン F 6 B とナフトールカーミン F B B とを含有する多色画像形成方法であり、このような顔料の組合わせに加えて、定着直前の像保持体上の多色層の内、第一層をイエロートナーにすることにより、良好な色再現性が得られ、特に赤領域と青領域をバランスよく再現でき、さらにまた形成形成された画像の安定性、特に光に暴露しても画像変化がない多色画像形成方法を得ることができる。また、請求項 2 の非接触加熱方式を用いる多色画像形成方法は、請求項 1 の多色画像形成方法において、各トナーが 8 g/m^2 のトナー薄層を形成したときに、ヘイズ度が 20 % 以下である多色画像形成方法であり、これにより、色再現性をさらに高めることができる。また、請求項 3 の非接触加熱方式を用いる多色画像形成方法は、請求項 1 の多色画像形成方法において、各トナーの 140°C での溶融粘度が $120 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である多色画像形成方法であり、これによれば定着時に各々のトナーが融解して互いに均一に混ざり合うことができ、色再現性をさらに高めることができる。さらに、請求項 4 の非接触加熱方式を用いる多色画像形成方法は、請求項 1 の多色画像形成方法において、各トナーの結着樹脂が、少なくとも、a) エポキシ樹脂、b) 2 価フェノール、および c) 2 価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルを反応して合成された、主鎖にポリオキシアルキレン部をするポリオール樹脂である多色画像形成方法であり、これによれば色再現性をさらに高めることができる。さらにまた、請求項 5 の非接触加熱方式を用いる多色画像形成方法は、請求項 1 の多色画像形成方法において、各トナーが前記一般式 (1)

で示される芳香族ヒドロキシカルボン酸金属塩を含有する多色画像形成方法であり、これによれば上記各トナーの帯電特性を良好に保持することができる。そしてまた、請求項 6 の非接触加熱方式を用いる多色画像形成方法は、請求項 5 に記載の多色画像形成方法における芳香族ヒドロキシカルボン酸金属塩の金属元素を亜鉛に特定するもので、これによれば帯電特性のみでなく色調の点においても良好な多色画像形成方法を得ることができる。さらにまた、請求項 7 の多色画像形成方法用トナーは、請求項 1 ～請求項 6 記載の非接触加熱方式を用いる多色画像形成方法に使用される多色画像形成方法用トナーであり、これにより全体の色再現性が良好で、色再現範囲が広く、特に赤領域と青領域をバランスよく再現することができ、さらには、形成された画像の安定性、特に光に暴露しても画像の変化がない画像を得ることができるという極めて優れた効果を奏するものである。

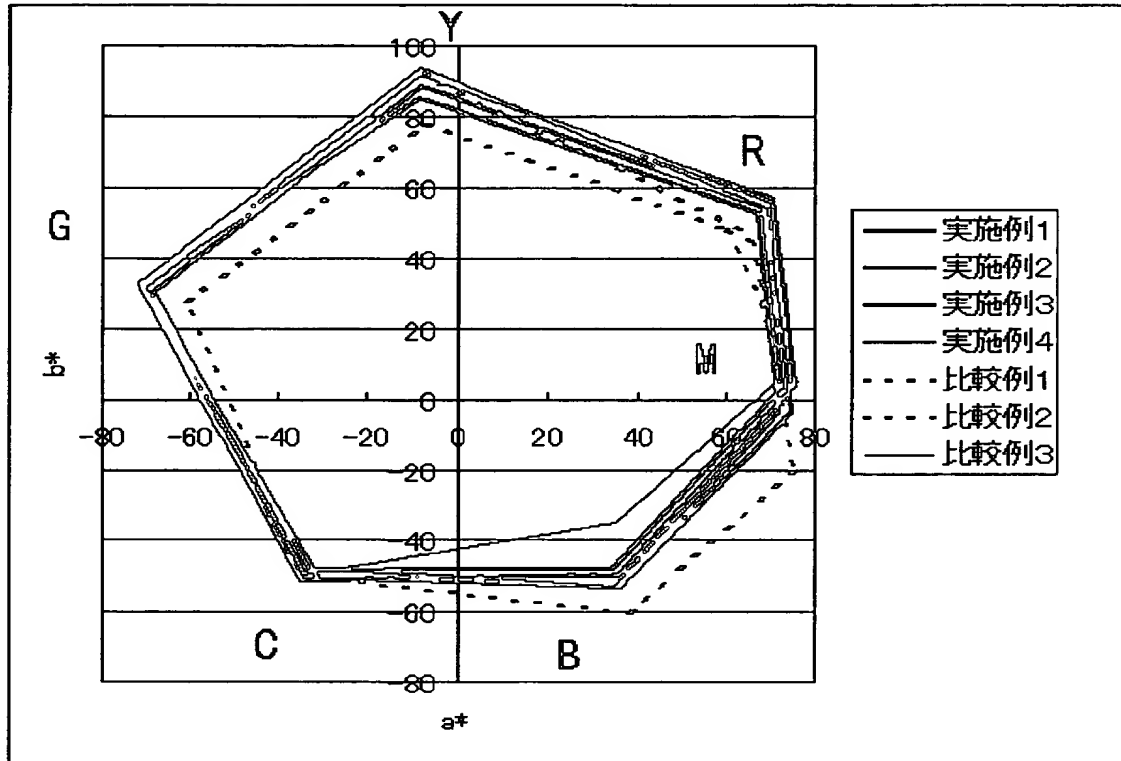
【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明における実施例及び比較例で得たカラートナーの色度図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非接触加熱定着方式を用いる画像形成方法においても、全体の色再現性が良好で、色再現範囲が広く、特に赤領域と青紫領域をバランスよく再現する多色画像形成方法とそれに用いられるトナーを提供すること、さらにまた形成された画像の安定性、特に光に暴露しても画像の変化がない多色画像形成方法とそれに用いられるトナーを提供すること。

【解決手段】 非接触加熱定着方式を用いる多色画像形成方法において、定着直前の像保持体上の多色層の内、第一層がイエロートナーであり、かつ使用される各トナーが少なくとも結着樹脂と顔料からなり、イエロートナーがベンズイミダゾロン系の顔料を含有し、シアントナーが β 銅フタロシアニンを含有し、マゼンタトナーがナフトールカーミンF 6 BもしくはナフトールカーミンF 6 BとナフトールカーミンF B Bとを含有することを特徴とする多色画像形成方法。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
氏 名	株式会社リコー